PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

55-043101

(43) Date of publication of application: 26.03.1980

(51)Int.CI.

C09K 11/46 // H01J 17/20 H01J 17/48 H01J 61/42

(21)Application number : 53-064810

(71)Applicant: KASEI OPTONIX CO LTD

(22)Date of filing:

30.05.1978

(72)Inventor: HASE TAKASHI

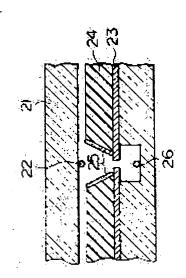
KAGAMI AKIYUKI

(54) GAS DISCHARGE EMISSION ELEMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: A gas discharge emission element capable of emitting blue light with a high emission efficiency, comprising a gas having a discharge spectrum in a specific wavelength region, a chloroborate fluorescent substance, and discharge electrodes in a container. CONSTITUTION: A gas discharge emission element comprising (A) an individual gas, e.g. argon, krypton, or xenon, having a discharge radiation spectrum in a wavelength region shorter than 200nm, or their mixture, (B) the chloroborate fluorescent substance 25 of the formula (MII is an element selected from Be, Mg, Zn, Sn and Pb; MIII is an element selected from Al, Ga, In, Tl, and Bi; 0≤X≤0.7; 0.001≤Y≤0.5; 0 ≤Z≤0.3), and (B) the discharge electrodes of the anode 22 and the cathode 23 in a container. The fluorescent substance 25 is excited and made to emit light by ultraviolet light generated through glow discharge produced with a d.c. voltage applied across the anode 22 and cathode 23.

Caz - x - y M x E u y (Bi - x M x)5 09 C4



(19) 日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

⁽¹⁾ 公開特許公報 (A)

昭55—43101

6)Int. Cl.³ C 09 K 11/46 // H 01 J 17/20

17/48

61/42

識別記号

庁内整理番号 7003-4H 7520-5C 7520-5C

6722--5C

鄉公開 昭和55年(1980)3月26日

発明の数 1 審査請求 有

(全 9 頁)

匈気体放電発光素子

2)特

頼 昭53-64810

22出

頁 昭53(1978)5月30日

⑩発 明 者 長谷堯

海老名市中野579

炒発 明 者 鏡味昭行

神奈川県中郡二宮町川匂85---5

⑪出 願 人 化成オプトニクス株式会社

東京都港区浜松町2丁目7番18

묶

砂代 理 人 弁理士 柳田征史

外1名

明 細 割

1 発明の名称 気体放電発光累子

2 特許請求の範囲

(1) 200nmより短かい放民領 製化放電放射
スペクトルを有するガスと、組成式が
Ca2-x-yMx Euy ** (B1-xMz) 509 CL
(但し、M はベリリウム、マグネシウム、
亜鉛、鯣および鉛のうちの少なくとも 1
つ、M はアルミニウム、ガリウム、イン
ソウム、タリウムおよびピスマスのうち
の少なくとも 1 つであり、ェ、 y むよび
よはそれぞれ0≦x≦0.7、0.001≦y
≦0.5 および0≦x≦0.3 なる条件を消
たす数である。)

で表わされるクロロ硼 液塩系螢光体と、 放電電極とを容器に封入してなる気体放電発 光楽子。

(2) 前記組成式の * および y がそれぞれ0.01 ≤ * ≤ 0.5 および 0.005 ≤ y ≤ 0.3 なる条件を満たす数であることを特徴とする特許 請求の範囲第1項記息の気体放電発光素子。

- (3) 前記組成式の y および z がそれぞれ 0.005 ≤ y ≤ 0.3 および 0.01 ≤ z ≤ 0.2 なる条件 を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の気体放電発光素子。
- (4) 前記ガスが単体ガスであることを特徴と する特許請求の範囲第1項または第2項ま たは第3項記載の気体放電発光累子。
- (5) 前記単体ガスがアルゴンであることを特 敬とする特許訥求の範囲第4項記載の気体 放電発光素子。
- (6) 前記単体ガスがクリプトンであることを 特徴とする特許請求の範囲第4項記載の気 体放電発光素子。
- (8) 前記ガスが混合ガスであることを特徴と する特許請求の範囲第1項または第2項ま たは第3項記載の気体放電発光素子。

(1)

-1-

(2)

- (9) 前記混合ガスがヘリウム・キセノン混合 ガスであることを特徴とする特許請求の範 囲第8項記載の気体放電発光素子。
- (10) 前記混合ガスがネオン・キセノン混合ガスであることを特徴とする特許請求の範囲 第8項記載の気体放電発光素子。
- (11) 前記混合ガスがアルゴン・キセノン混合 ガスであることを特徴とする特許請求の範 囲第8項記載の気体放電発光素子。
- (12) 前記混合ガスがヘリウム・クリプトン混合ガスであることを特徴とする特許請求の 範囲第8項記載の気体放電発光素子。

(3)

~数100Tarrのかなり高い圧力を必要とす るため、例えば15℃では10⁻⁸ Torr以下、 4 0 Cでも 1 0-2 Torr以下の飽和蒸気圧しか もち得ない水銀とアルゴンガスの混合気体を 用いても、水銀気体源子の含有比がきわめて 低く、その放射は有効に利用し得ない。との 放射を有効に利用するためには、放電発光素 子をヒーター等で加熱し、水銀の蒸気圧を増 加させる必要があるが、加熱のための電力を 要するし、例えば大画面の画像表示パネルで はヒートパネルになつてしまう等あまり実用 的でない。また環境保全の面からも多様に水 銀を用いる事は好ましくない。したがつて通 常とのような放電発光素子には常温で数10 ~数10070での圧力が容易に得られる希が スおよび水素、窒素あるいはとれらの適当な 混合ガスを封入し、その放電放射を利用する 場合が多かつた。前記単体あるいは混合ガス 中での放電によつて放射される紫外線は 200 am より短かい波長領域のいわゆる真空紫外

(5)

3 発明の詳細な説明

本発明は例えば豆ランプ状の小型光旗、ママトリックス型あるいはセグメント型には使用の表示パネル等に使用系の気体放電発光素子、さらに詳しくは短いなほの真空紫外線を主たる励起にないて後光体を励起して背色に発光する気体放電発光素子に関するものである。

(4)

領域に強い放射スペクトルを有する場合が多い。

従来200m以下の紫外線励起下で背色の 発光を示し、画像表示パネル等の気体放電発 光案子に用いられる螢光体としてはタングス テン酸カルシウム螢光体(CaWO4)、セリウム 付活珪 敦イツトリウム螢光体 (Y2 SiO5:Ce) ユーロピウム付活アルミン酸パリウム螢光体 (BaALız O19:Eu) などがよく知られている。 本発明者等はこれらの螢光体とは別の、 200 na 以下の紫外線励起下で高輝度の育色発光 ・を示す盗光体を得るために種々の実験を行な つてきた。その結果、2価のユーロピウムを 付活剤としたクロロ棚設塩系盤光体が良い発 光特性を示すことを見出した。この螢光体は 放射効率(発光強度(ワット)/励起強度 (ワット)]:が200==以下でかなり大きく、 との螢光体を用いた気体放電発光素子は総合 効率もよい。

本発明は200㎜以下の真空紫外領域での

(6)

-2-

放射効率が高く、輝度の高い背色発光螢光体を用いた総合効率の高い気体放電発光素子を提供することを目的とするものである。

本発明の気体放電発光素子は、その組成式が、 $Ca_2-x-y Mx^{[l]}Eu_y^{2+}(B_1-xMx^{[l]})$ 6 O9 CL

(但し、 M^{\parallel} はペリリウム、マグネシウム、 亜鉛、錫および鉛のうちの少なくも 1 つ、 M^{\parallel} はアルミニウム、ガリウム、インジウム、タ リウムおよびピスマスのうちの少なくとも 1つであり、x、 yおよび z はそれぞれ $0 \le x$ ≤ 0.7 、 $0.001 \le y \le 0.5$ および $0 \le x \le 0.3$

で表わされる2個のユーロピウムを付活剤としたクロロ硼酸塩系磁光体を使用したことを特徴とするものである。この磁光体は100 nm から165nmにかけて特に高い励起効率 を有する。従つてこの螢光体を用いた本発明 の気体放電発光素子は放射効率が高いから、 例えば文字、図形等を含む画像表示ペネルに おいて他の原色と加法混色による白色の輝度、

(7)

第 1 表

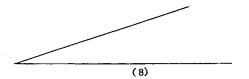
ス 紫外領域の強い放射の波長(nm) 宏 121.6 161.6 水 160中心に多数ライン ヘリウム 58.4 59. 2 58~110 連続 窪 100~150多数ライン 73.6 74.3 74~100 連続 アルゴン 104.8 106.7 105~155連続 クリプトン 116.5 123.6 125~180連続 キセノン 129.6 147.0 148~200連続

これに対して本発明の気体放電発光素子に用いられる2価のユーロピウム付活クロロ翻 酸塩系盤光体の励起スペクトルを第1図に例図する。第1図はその組成が Cal.ss Euo.ar Bs Oo CL で表わされるユーロピウム付活カルンウム・クロロ硼酸塩登光体の励起スペクトルであるが、 先に示した組成式のカルシウム (Ca) の一部を他の元素 (M^I) で置換した登光体、 硼 放射効率を高めることができる。

上記組成式で表わされる2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩蟹光体 [(Ca, Eu²+)2BsOs Cl)が通常の長波長紫外線励起下で高効率の発光を示すことは知られていたが [Journal of Inorganic nuclear Chemistry (1970) vol.321089~1095]、 この蟹光体を含む2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩系盤光体が上記組成式の範囲にある時、 真空紫外線励起下における放射効率が高く、 色純度の良い 青色発光を示すことは本発明等によつてはじめて見出されたものである。

以下本発明を更に詳しく説明する。

まず、 気体中のグロー放電によつて放射される真空紫外線の中でとくに放射強度が高いとされている放射の波長を第1表に示す。



来個の一部を他の金属(M[®])で置換を光体を の一部を他の金属(M[®])ででした後光体も のでしたが変えたなない。 が変えたいなないののでかれている。 が変われば、ないのでははないが発光がよりが発光がある。 が変われば、ないのではないが発光がある。 が変われば、ないのではないない。 のでではないないではないないでは、 ないではないないではないないではない。 ないではないないではないないではない。 ないではないないではないないではない。 ないでのではないないではないないではないでいる。 はないでいるのではないないではないないでいたがある。 はないでいるといいではないないないでいたがある。 ないでいいではないないないない。 はないでいるといいではないない。 はないでいるといいではないない。 はないでいる。 はないでいるといいではないない。 はないでいるといいではないない。 はないでいいたいたいる。

第1表と第1図から、特に水紫、窒素、アルゴン、クリプトン、キセノンそれぞれの中体ガスのグロー放電による放射と2価のコーセが好適であるのがわかる。実際に気がスーセが好適であるのがわかる。実際に気がス 世 発光 子に使用する 封入 が な 電 の 安定性 い な な 教 放射の効率などから混合ガスを用いる

(9)

とが多い。下記第2級は2価のユーロピウム
付活クロロ棚酸塩系塩光体に好適な混合がスを紫外線放射に主として寄与するがス別に例
示したものである。 第2表には主として 2 値 2 がのがスの混合を 例示したが、 さら なに 2 0 0 nm よりも短かいはそれ以上のがスの組合せを使うことができることは言うまでもない。

	第 2 表
架外線放射に主 として寄与するガス	混合ガス
アルゴン	ヘリウム十アルゴン
ļ ·	ヘリウム十クリプトン
クリプトン	ネオン+クリプトン
94212	アルゴン+クリプトン
i	ヘリウム+アルゴン+クリプトン
1	ヘリウム+キセノン
: : キセノン :	ネオン+キセノン
	アルゴン+キセノン
	ヘリウム+アルプン+キセノン
	アルゴン十水素
水 案	ヘリウム+水紫
	ネオン+水素
窒 累	ヘリウム十窒素
	アルゴン十窒素

(11)

場合の放射効率の比較測定結果を示す。実験 に用いた気体放電素子は第2図のような構造 で、上記螢光体25を中間シート24のセル 壁にそれぞれ塗布し、セル空間にヘリウム、 アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン、 水素、窒素等の気体を所定の全圧力、圧力比 で封入する。陽極22と陰極23との間に直 流電圧を印加し、生ずるグロー放電により発 生する紫外線で螢光体25を励起、発光せし め、この発光を前面ガラス21に近接して置 かれた測光系(図示せず)により測光する。 この場合、あらかじめ補助陽優26と、陰極 23間に直流電圧を印加し、補助放電を生じ させておいても良い。測光アータは測光系に 組込んだ分光器によつて測定した発光スペク トルと測光系の分光磁度特性により放射ペワ - に換算し、これを印加した電気入力で除し て放射効率を求める。測定は第2図のような 気体放電発生素子を9個含むパネルを試作し 気体組成、圧力を全く同じ条件とし、螢光体

上記第2表中でもとくに100nmないしつ165nmの範囲の紫外線を有効に放射するヘリウム・キセノン混合がス、ネオン・キセノン混合がス、ネオン・キセノン混合がストクリプトン混合がスとのムーロピウム付活クロロ硼液塩系登光放電素子は、とくに放射効率が高い。

下記第3表はヘリウム・キセノン(2%) 混合ガス(主波長はキセノンの共鳴線147nm) を封入した気体放電セルに、従来公知の育色 に発光するY₂SiO₅:Co盤光体と、その組成式 がそれぞれ Ca_{1.03} Eu_{0.07} B₅ O₉ CL、Ca_{1.78} B_{0.15} Eu_{0.07} B₅ O₉ CL、Ca_{1.78} M_{50.15} Eu²⁰

Ca1.78 Zna15 E 2 co.07 B5 O9 CL、Ca1.78 Sna E E 2 co.07 B5 O9 CL な L び Ca1.78 P bo.05 E 2 co.07 O9 CL Ca1.97 E 2 co.07 B4.75 Gao. 5 O9 CL、Ca1.97 E 2 co.07 B4.75 Gao. 5 O9 CL、Ca1.97 E 2 co.07 B4.75 A Lo.25 O9 CL、Ca1.97 E 2 co.07 B4.75 I no.25 O9 CL、Ca1.97 E 2 co.07 B4.75 T Lo. 5 O9 CL、Ca1.97 E 2 co.07 B4.75 Bio.25 O9 CL で表わされる2 価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩系質光体を組合わせた

(12)

試料を塗布した発光素子の陽複、陰極間に次々に電圧を印加して行なつた。

第 3 表

登 光 体	相対発光効率
Y2 S i O5 : C e	1.00
Ca1.93 Eu0.07 BO9 CL	0. 93
Ca _{1,78} Be _{0,15} E u _{0,07} B ₅ O ₉ CL	1. 77
Ca _{1.78} Mg _{0.15} Eu _{0.07} B ₅ O ₉ CL	1. 69
Ca _{1.78} Sn _{0.15} Eu _{0 p7} B ₅ O ₉ CL	1. 58
Ca1,78 Pb,05 Eu0,07 B5 O9 CL	1. 22
Ca _{1.93} Eu _{0.07} B _{4.75} Ga _{0.25} O ₉ CL	1. 40
Cays Euo. 07 B 4.75 Alo. 25 Og Cl	1. 21
Ca1,93 Eu0,07 B4.75 Ino,25 O9 CL	1. 23
C al, 93 E u 0,07 B 4,75 TL 0,25 O 9 C L	1. 40
Ca,93 Eu0.07 B4,75 Bio,25 O CL	1. 21

(14)

特開 昭55-43101 (5)

体構成成分の一つである硼素を遺換するアル ミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム およびピスマスのうちの少なくとも 1 つ(M^{II}) の置換量(z値)およびユーロピウム付活量 (y値)がそれぞれ $0 \le x \le 0.7$ 、 $0 \le z \le$ 0.3 および 0.001 ≤ y ≤ 0.5 の範囲にあると き、気体放電発光累子は高い放射効率を示す。 ェ値、 ェ値 および y 値が 上記 範囲外にある 場 合、放射効率は低くなり好ましくない。より 好ましいェ値、ェ値およびy値範囲はそれぞ $h, 0.01 \le x \le 0.5, 0.01 \le z \le 0.2$ よび 0.005 ≦ y ≤ 0.3 であつて 2 価のユーロ ピウム付活カルシウムクロロ硼酸塩 (Cag Eu²+ Bs Oo CL) 螢光体のカルシウムの一部をベリリ ウム、マグネンウム、亜鉛、錫および鉛の中 の少なくとも1 つで置換したクロロ硼酸塩盤 光体および Cag E u B5 O9 CL の 硼素の 一部を ア ルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウ ムおよびピスマスの中の少なくとも1つで置 換したクロロ硼酸塩盤光体を使用することに

(16)

光素子でマトリックス状に多校並べた平板高 成形式の気傷知のとかり、ないないないがより、 で用の平板構成形式の気体放出表示パネルある。 の平板構成形式の気体放出表示パネルないである。 の中でではないであり、であり、であり、ではないであり、であり、であり、であり、であり、であり、であり、ではないであり、では、 で中央の2本の線状はで51が途布されてほどでかいます。 中央の2本の線状はでする。 中央の2本の線状はでする。 中央の3本の線状にでないます。 中央の4本の線状にでは、その放電で生いる。 が後光本51を励起し、発光せしめる。

第6図はオーエンス・イリノイ社で開発された気体放電表示パネルの構造を示すものである。誘電体層61に被覆されたマトリックス状電便交叉部の空間に生ずる放電による無外線放射により、両電優交叉部付近の誘電体層上に塗布された強光体64を励起発光させる。65 および66 は基板である。

第7回はパローズ社で開発された気体放電

第3図は2価のユーロピウム付活カルンウム・ベリリウム、クロロ硼酸塩盤光体

つぎに本発明に用いられる2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩系螢光体の螢光体組成と気体放電発光案子の放射効率との関係について述べる。螢光体の母体構成成分の一つであるカルシウムを置換するペリリウム、マグネシウム、亜鉛、鯣および鉛のうちの少なくとも1つ(M『)の置換量(±値)、同じく母

(15)

よつて特に放射効率の高い気体放電発光素子が得られ、 Y2 SiO5: Ce 萤光体を用いた従来公知の背色発光気体放電発光素子よりも高い放射効率を示す(第3 装参照)。

上述から明らかなように本発明の気体放電発光素子に用いられ、その組成式が

 $Ca_2-x-yMx^{0}Eu^{2+}_{y}(B_1-zMz^{0})_50_9CL$ で表わさされる 2 価のユーロピウム付活クロロ硼強塩僚光体においてx値、y値およびz値の範囲はそれぞれ $0 \le x \le 0.7$ 、 $0.001 \le y \le 0.5$ および $0 \le z \le 0.3$ である。より好ましいx値、y値およびz 態の範囲はそれぞれ 0.01 $\le x \le 0.5$ 、 $0.005 \le y \le 0.3$ および $0.01 \le z \le 0.2$ である。

以上述べた封入ガスと2価のユーロピウム付活クロロ湖酸塩系盤光体との組合せにはる 気体放電発光素子を実現するものとしては、例えば東5図にその構造が示されている発 の豆ランプ状の小型光源や、 第6図かよび第7図にその構造が示されている発

本発明は特定の変光本が200mmよりも短い波艮の紫外線に効率よく励起されることを新たに見出したことに基き、高い放射効率で存色発光する気体放電発光案子を提案するものである。

本発明による気体放電発光素子において、
グロー放電自体の可視発光も強い場合、その
発光と本発明に用いられる螢光体による背色
発光との加法混色により色相および彩度を変

(19)

第3図は本発均の気体放電発光案子の発光 スペクトルである。

第4図は本発明の気体放電発光素子の発光 色度をCIE色度座標上に示すものである。

第5図は二極放電管形式の豆ランプ状小型 光旗の溝造を示す桜断面図である。

- 5 1 … 资光体、 5 2 、 5 3 … 線状電 優、
- 5 4 … 外囲器、

第6図、第7図は従来公知の気体放電表示パネルの発光者子の構造を示す一部拡大断面図である。

- 61…誘進体層、
- 62、63…マトリックス状電極線、
- 64… 螢光体、 05、66… 基板、
- 7 1 … 前面ガラス版、 7 2 … 陽優、
- 73…陰運、 74…中間シート、
- 75… 蛍光体、76…補助電徑、
- 77…背面ガラス板。

特許出願人 大日本塗料株式会社。 代 理 人 弁理士 卽田征史 外1名 (21) えること、また本発明に用いられる螢光体を 他の発光色を示す螢光体と混合して用いることにより、加法混色によつて広範囲に色相か よび深度を変えること 等の操作に供し得ることはもちろんである。

本発明を実施することによつて、 放射効率 が高くかつ色純度の良好な育色光源を容易に 実現できる。特にカラー画像あるいは文字、 図形等を表示する気体放電表示パネルなどの 発光案子として、 放射効率が高い 背色原色の 表示ができる等本発明の工業上の応用面は広

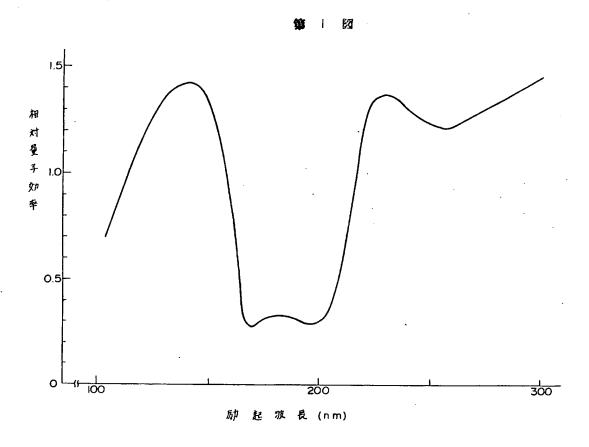
4 図面の簡単な説明

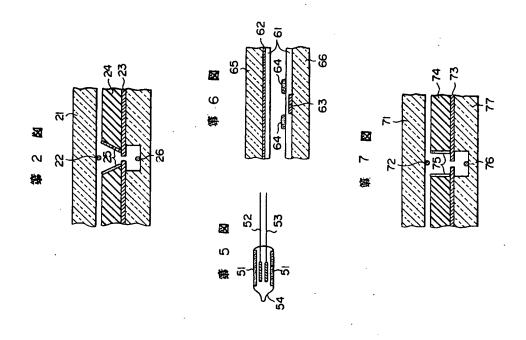
第1図は本発明の気体放電発光素子に用い られた2価のユーロピウム付活クロロ硼酸塩 螢光体の励起スペクトルである。

第2図は本発明の実験に用いた気体放電発 光素子の構造を示す一部拡大断面図である。 21…前面ガラス板、22…陽板、 23…陰極、 24…中間シート、

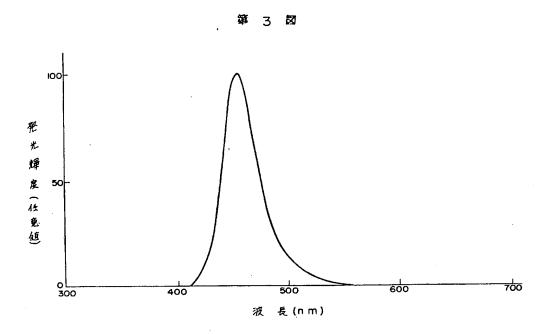
(20)

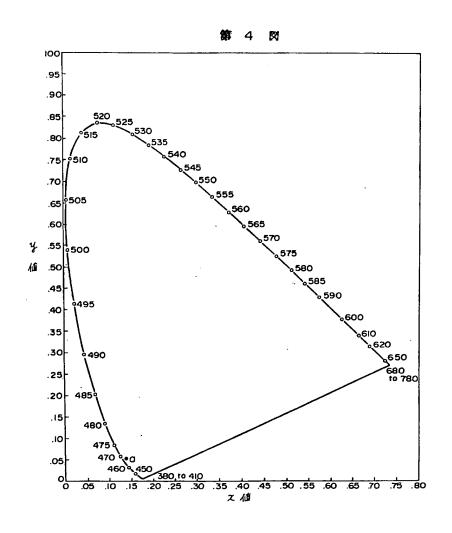
--6-





7





-8-

12/6/2007, EAST Version: 2.1.0.14

自 発手 統 補 正 曹

昭和53年7 月24 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和 53年 特許願 第 64810

2. 発明の名称

気体放電発光素子

3. 補正をする者

事件との関件 特許出願人

代表者 池田悦治

4. 代 理 人

〒106 東京都港区六本木5-2-1 ほうらいやビル702号 電話 (479) 23 (空) (7318) 弁理士 柳 田 征 史手等か 1 名

5. 補正命令の日付 な し

6. 補正により増加する発明の数 な し

7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

別紙記載の通り

(1) 明細 書第 1 2 頁第 7 行 「気体発光放電素子」を「気体放電発光素子」 と訂正する。

(2) 同第12頁第16行「Ca_{1.78}」を「Ca_{1.88}」と訂正する。

(3) 同新 1 2 頁第16 行、第 1 7 行(2 簡所)および第 1 8 行(2 簡所)「Ca_{1.97}」を「Ca_{1.93}」と訂正する。

(4) 同第13頁第19行「気体放電発生素子」を「気体放電発光素子」 と訂正する。

(5) 同第14頁第6行「BO₉Ce」を「B₅O₉Ce」と訂正する。

(6) 同第14頁第8行 「Ca_{1.78}…… B₅O₉Cℓ」の次の行に 「Ca_{1.78} Zn_{0.15} Eu 2+ 0.07 B₅O₉Cℓ 1.60」 を抑入する。